DIE SPALTUNG
DES
DIISOPROPYLDIOXYCHINONS
UND DES
DIOXYTHYMOCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

HEINRICH GLASER
AUS LIESTAL.

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1908.

DIE SPALTUNG
DES
DIISOPROPYLDIOXYCHINONS
UND DES
DIOXYTHYMOCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT BASEL
VON

HEINRICH GLASER
AUS LIESTAL.

AGAD. LIBRARY BIBL.

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1908.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. F. Fichter und Prof. Dr. R. Nietzki.

Basel, 18. Juni 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0107

Einleitung.

Für Synthesen von Oxalessigestern gibt W. Wislicenus[1]) zwei Methoden an: entweder man kondensiert die beiden Ester mit metallischem Natrium oder man wendet zur Kondensation alkoholfreies Natriumäthylat an.

M. Goldhaber[2]), der als Ausgangsmaterial Äthyloxalessigester in grösserer Menge nötig hatte, stellte denselben nach beiden Verfahren dar. Bei der Kondensation mit metallischem Natrium erhielt er immer als Nebenprodukt einen roten Körper. Da ihm nur unzulängliche Mengen desselben zur Verfügung standen, konnte er nur wenige Angaben über das interessante Nebenprodukt machen.

Später beschäftigte sich A. Willmann[3]) eingehend mit diesem Nebenprodukt und es gelang ihm, über die Natur des Körpers Aufklärung zu schaffen und ihn als p-Diäthyldioxychinon zu charakterisieren. Er dehnte seine Untersuchung auch auf die Ester der Propionsäure, der Isobuttersäure und der Isovaleriansäure aus und kam zu der Überzeugung, dass alle Fettsäureester, welche in der α-Stellung zur Karboxylgruppe eine CH_2-Gruppe enthalten, mit Oxalsäureester bei Gegenwart von Natriummetall p-alhylierte Dioxychinone liefern können.

Schon Willmann hatte versucht, einen Einblick in den Verlauf dieser Synthese zu erhalten, aber vergeblich.

---

[1]) W. Wislicenus, Ann. 246 S. 337.
[2]) M. Goldhaber, Dissertation, Basel 1902.
[3]) A. Willmann, Dissertation, Basel 1904.

Meine Versuche, welche ich in verschiedenen Variationen anstellte, um den Mechanismus der Bildung der Dialkyldioxychinone aufzuklären, führten mich zu dem äusserst wichtigen Resultat, dass die Synthese der p-Dialkyldioxychinone nichts zu tun hat mit der Oxalessigestersynthese.

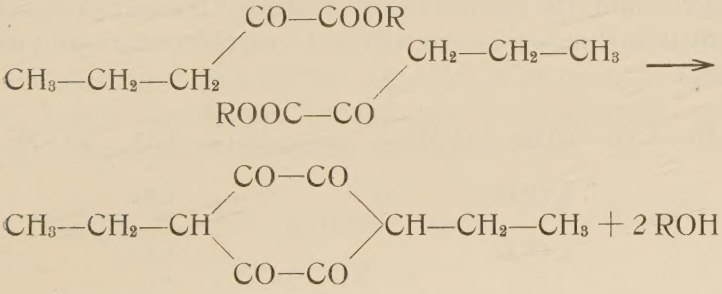
Durch Kochen mit Natronlauge werden die p-Dialkyldioxychinone gespalten und es entstehen wohl kristallisierte, farblose Körper, welche ganz den Charakter zweibasischer, gesättigter Fettsäuren besitzen: sie sind von Willmann und Weiss[1]) auf Grund ungenügender Analysen vorläufig als Trimethylendikarbonsäuren beschrieben worden.

Im Laufe meiner Untersuchung hat es sich nun aber herausgestellt, dass die Spaltungsprodukte der p-Dialkyldioxychinone keine Trimethylenderivate sind, sondern symmetrisch dialkylierte Bernsteinsäuren, die bekanntlich immer in zwei stereoisomeren Formen auftreten können. Ferner konnte ich feststellen, dass die eigentümliche Spaltungsreaktion nicht auf die synthetisch gewonnenen Dialkyldioxychinone beschränkt ist, sondern auch beim längst bekannten Dioxythymochinon durchgeführt werden kann.

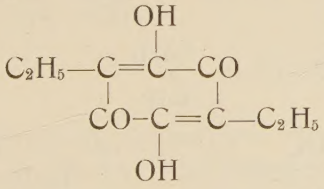
[1]) E. Weiss, Dissertation, Basel 1905.

Theoretischer Teil.

Die Entstehung der Dioxychinonderivate aus Fettsäureestern und Oxalestern durch Einwirkung von Natriummetall stellte sich Willmann wie folgt vor: (Als Beispiel diene immer die Kombination von Oxalester und Buttersäureester.) Zunächst entsteht der Äthyloxalessigester, der dann unter Bildung von Butyrylameisensäureester zerfällt. Zwei Molekel Butyrylameisensäureester können sich unter dem Einfluss von Natriummetall kombinieren zu p-Diäthyldioxychinon.



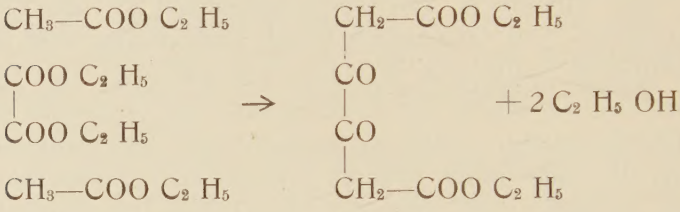
resp.



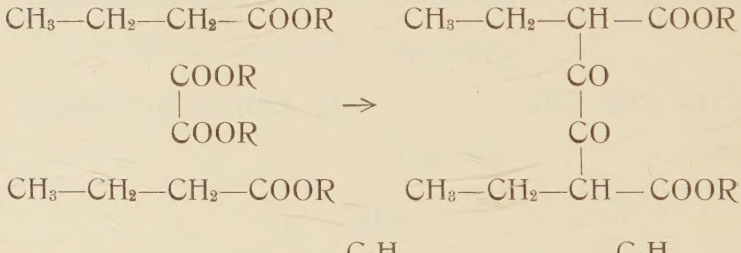
Versuche, welche in dieser Richtung ausgeführt wurden, verliefen negativ.

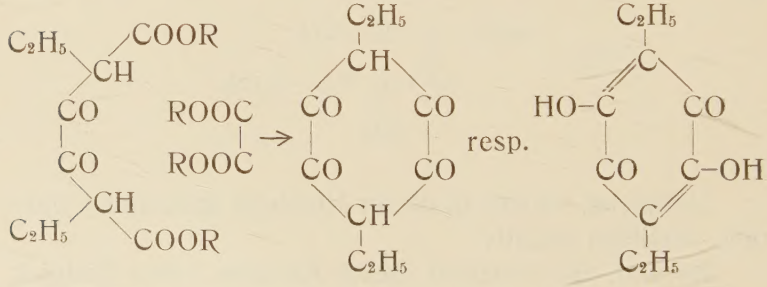
Es war nun zunächst meine Aufgabe, einen Einblick in den Verlauf dieser Synthese zu gewinnen.

Bei jeder Kondensation von Oxalester mit Fettsäureestern durch metallisches Natrium entsteht jeweils neben dem entsprechenden Dioxychinon in beträchtlicher Menge ein rotbraunes, harziges Öl, das sich durch einen starken, unangenehmen Geruch auszeichnet. Es ist nun denkbar, dass sich analog der Bildung von Ketipinsäureester[1]) aus Essigester, Oxalester und Natrium,



ein homologer, noch nicht isolierter Ester bildet, der dann seinerseits, unter dem Einfluss von Natrium oder besser Natriumäthylat, mit noch einer Molekel Oxalester reagiert und den Ringschluss zu einem Dioxychinonderivat vollzieht.

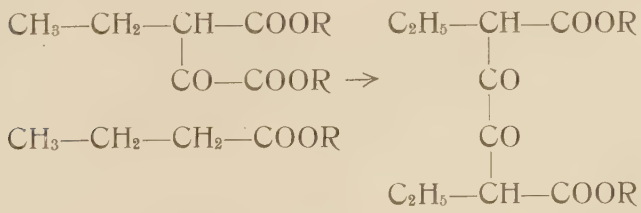




[1]) W. Wislicenus, Ber. 20 S. 590.

In der Voraussetzung, dass das oben erwähnte rötlichbraune Öl den gesuchten Ester enthalte, wurde dasselbe in grösserer Menge dargestellt und destilliert. Der Hauptbestandteil war Buttersäureester, nach dessen Entfernung aus dem dickflüssigen Öl in grösserer Menge noch Dioxychinon ausfiel. Durch Destillation im Vacuum wurde noch Äthyloxalessigester isoliert. Aus den höhern Fraktionen war durch noch so oft wiederholte Destillation kein einheitliches Produkt zu erhalten. Jedenfalls lagen hier Gemische vor, die vielleicht den gesuchten Ester enthielten, im wesentlichen aber aus dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf Buttersäureester bestanden. Mit diesem unreinen Präparat wurde gleichwohl in der oben angedeuteten Weise ein synthetischer Versuch mit Natrium und Oxalester durchgeführt, der aber ganz resultatlos verlief.

Es handelte sich nun zunächst darum, eine Darstellung des gewünschten Esters zu finden, wobei die direkte Einwirkung von Natrium auf Buttersäureester vermieden werden sollte. Dies glaubte ich dadurch zu ereichen, dass ich Äthyloxalessigester, alkoholfreies Natriumäthylat und Buttersäureester aufeinander einwirken liess.



Diese Kondensation, wobei von den Estern je ein Molekel und zwei Molekel Natriumäthylat angewandt wurde, ergab eine im Vacuum destillierbare braune, dickölige Flüssigkeit von saurer Reaktion: dabei ist zu beachten, dass Ketipinsäureester neutral reagiert und dass demgemäss auch der Diäthylketipinsäureester neutral reagieren dürfte. Wird das Öl mit Natrium und Oxalester

zusammengebracht, so reagiert das Gemisch heftig; es entsteht nach dem Verarbeiten wieder ein Öl, aber keine Spur von Dioxychinon.

Inzwischen hatte nun auch Herr Th. Kühnel versucht, durch Kondensation von reinem Ketipinsäureester mit Oxalester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat zum Benzodioxychinon zu gelangen. Da auch dieser Versuch ohne den gewünschten Erfolg blieb, so ist damit bewiesen, dass weder der Ketipinsäureester noch sein homologer als Zwischenprodukt bei der Bildung von Dioxychinon angenommen werden kann.

Fassen wir die negativen Resultate aller geschilderten Versuche zusammen, so muss daraus der Schluss gezogen werden, dass der Äthyloxalessigester weder direkt, noch nach Umwandlung in Butyrylameisensäureester, durch Einwirkung von Natrium das Diäthyldioxychinon liefert, dass gar keine Neigung zur Bildung eines Diäthylketipinsäureesters vorhanden ist, dass aber auch ein derartiger Ester kaum sich mit Oxalester in der erwarteten Weise kombinieren liesse, da ja der Ketipinsäureester selbst zu dieser Reaktion keine Neigung besitzt.

Wenn man nun ferner in Betracht zieht, dass zur Bildung der Dialkyldioxychinone Natriummetall notwendig ist, während im Gegenteil die Synthese der homologen Oxalessigsäureester durch die Anwendung von Natriumäthylat besonders begünstigt wird, so kommt man zur Überzeugung, dass die Bildung der Dioxychinone und die Synthese der homologen Oxalessigester in gar keinem Zusammenhang stehen.

Ich kann für diese Schlussfolgerung einen direkten Beweis anführen.

Die Synthese der homologen Oxalessigester stösst auf immer mehr Schwierigkeiten, je höher man in der Reihe der homologen Fettsäureester fortschreitet. W. Wislicenus[1]) und seine Schüler haben in der Fettreihe nur

[1]) W. Wislicenus, Ann. 246 S. 337 u. fg.

den Methyloxalessigester, den Äthyloxalessigester und Dimethyloxalessigester beschrieben; von einem Propyl- oder einem Isopropyloxalessigester findet sich keine Andeutung.

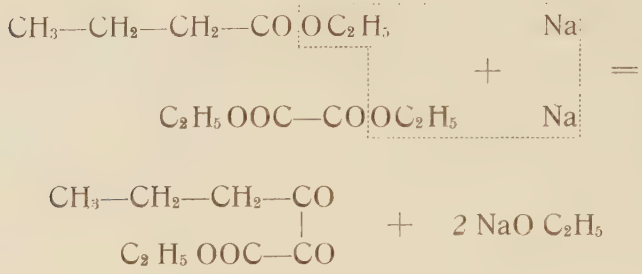
Ich habe nun selbst versucht, unter den günstigsten Bedingungen Isovaleriansäureester mit Oxalester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat zu kombinieren. Der Versuch verlief, ohne eine Spur des Isopropyloxalessigesters zu geben. Eine Wiederholung unter etwas anderen Bedingungen hatte ebensowenig Erfolg. Ich möchte betonen, dass ich zu diesen Experimenten genügende Substanzmengen anwandte, um auch kleine Ausbeuten des erwarteten Kondensationsproduktes zu fassen.

Der Isovaleriansäureester eignet sich im Gegensatz zu dieser Indifferenz bei der Behandlung mit Oxalester und Natriumäthylat sehr gut zu der Synthese des entsprechenden Diisopropyldioxychinons bei der Behandlung mit Oxalester und Natriummetall. Von den drei Homologen, Propionsäureester, Buttersäureester und Isovaleriansäureester, gibt der erste die geringsten, der letzte die besten Ausbeuten an Dialkyldioxychinon. Es ist völlig ausgeschlossen, dass die Bildung des Diisopropyldioxychinons irgendwie die Bildung des Isopropyloxalessigesters als Zwischenprodukt verlangt; denn der Isopropyloxalessigester kann sich unter den Bedingungen der Synthese des Diisopropyldioxychinons überhaupt nicht bilden.

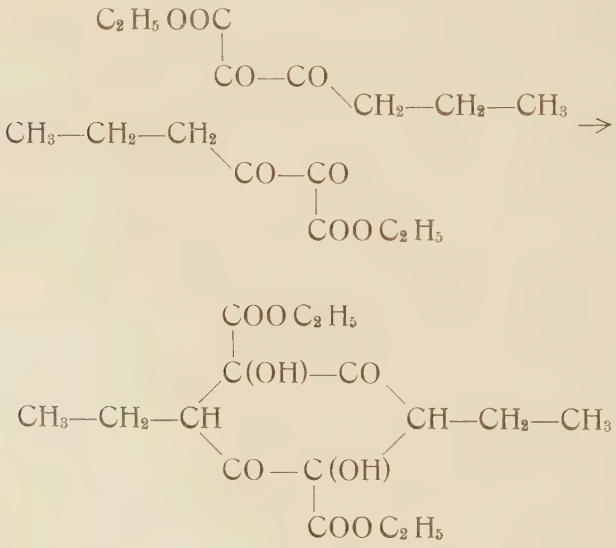
Man muss also nach einer neuen Hypothese suchen, um die Bildung der p-Dialkyldioxychinone ohne Mitwirkung einer Oxalessigestersynthese oder eines homologen Ketipinsäureesters zu erklären. Als Grundlage muss die Tatsache dienen, dass nur Natriummetall, nicht aber Natriumäthylat die Synthese verwirklichen kann.

So gelangt man zu der Annahme, dass es sich um eine Reaktion der Karbonäthylgruppen der beiden Ester handelt. Oxalester und ein geeigneter Fettsäureester, etwa Buttersäureester, reagieren mit Natriummetall ohne Ent-

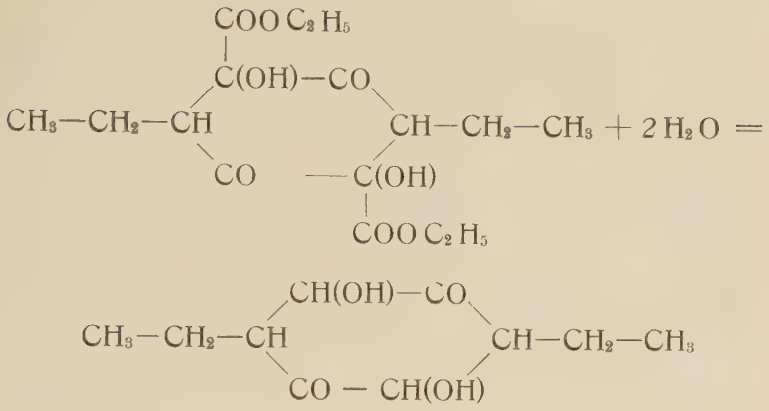
wicklung von Wasserstoff unter direkter Bildung von Natriumäthylat, nach



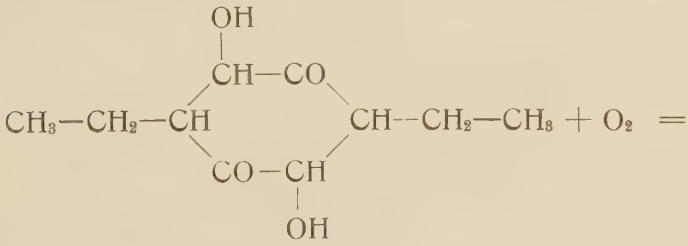
Das entstandene Gebilde, ein $\alpha\beta$-Diketonsäureester, vermag sich unter dem Einfluss des Natriumäthylats zu kondensieren.

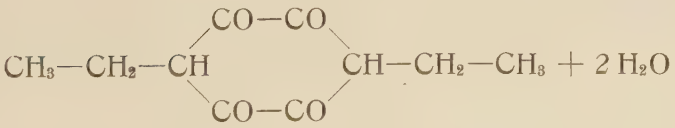


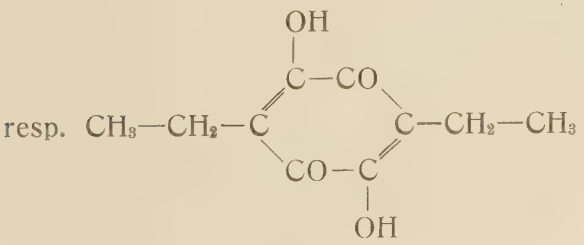
Lässt man eine Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd eintreten,



so erhält man die Formel eines Hydroderivates, das zu seiner Überführung in das Diäthyldioxychinon noch der Oxydation — vielleicht einfach durch den Luftsauerstoff — bedarf.







Es war nicht meine Aufgabe, die Brauchbarkeit dieser Hypothese zu prüfen; aber meine Versuche haben bewiesen, dass alle Hypothesen, die von einer Intervention der Oxalessigestersynthese Gebrauch machen, zu verwerfen sind.

Die p-dialkylierten Dioxychinone werden beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge zerstört. Die ursprüngliche blaurote Farbe der Lösung verschwindet nach 20 bis 30 stündigem Kochen und macht einer schmutzig-rötlichen Platz. Säuert man an und extrahiert mit Äther, so erhält man ein Gemisch öliger und fester Substanzen, denen auch flüchtige, riechende Körper beigemengt sind, und das sich nur schwierig trennen lässt. Unterwirft man dieses Gemisch der Destillation mit Wasserdampf, so geht mit den Wasserdämpfen ein gelblichgrün gefärbtes Öl über, das dem Wasser saure Eigenschaften verleiht und in wässriger Lösung sich mit Erdalkalikarbonaten neutralisieren lässt. Aus der rückständigen Lösung fällt nach dem Erkalten ein Körper aus, der in farblosen Nädelchen kristallisiert und ebenfalls stark sauer reagiert. Beim weitern Eindampfen hinterbleibt schliesslich ein bräunlicher Syrup, der nach kurzer Zeit erstarrt. Aus ihm lässt sich durch Kristallisation aus Petroläther eine Substanz isolieren, die mit der flüchtigen Säure identisch ist.

Unter Anwendung der eben geschilderten allgemeinen Trennungsmethode untersuchte ich zunächst die Spaltungsprodukte des Diisopropyldioxychinons. Die schwer lösliche, aus Wasser kristallisierende Säure aus Diisopropyldioxychinon zeigt vollkommen den Charakter einer gesättigten Fettsäure, ihre Elementaranalyse, sowie die Analyse des Anhydrids und der Salze ergab, dass wir eine zweibasische Säure von der Formel $C_9H_{18}(COOH)_2$ vor uns haben; genau dieselbe Zusammensetzung besitzt die andere, leicht lösliche Säure aus demselben Spaltungsversuch, die z. T. als Anhydrid mit Wasserdampf übergeht, und z. T. in den Mutterlaugen der schwer löslichen Säure bleibt.

Die von Weiss[1]) aus dem niedersten Gliede der p-alkylierten Dioxychinone, dem p-Dioxyxylochinon, dargestellten, aber unrichtig formulierten, sogenannten Dimethyltrimethylendikarbonsäuren, müssen demnach die empirische Zusammensetzung $C_5H_{10}(COOH)_2$ haben. Fast alle isomeren Dikarbonsäuren dieser Formel, die sich als substituierte Malonsäuren, Bernsteinsäuren, Glutarsäuren, Adipinsäuren oder als Pimelinsäure charakterisieren lassen, sind bekannt und unter den Isomeren stimmen die von Anwers[2]) auf synthetischem Wege erhaltenen und genau studierten, beiden stereoisomeren Methyläthylbernsteinsäuren

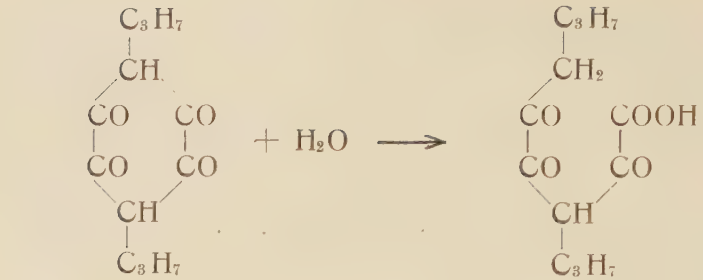
$$\begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \quad\quad\quad | \\ C_2H_5-CH-COOH \end{array}$$

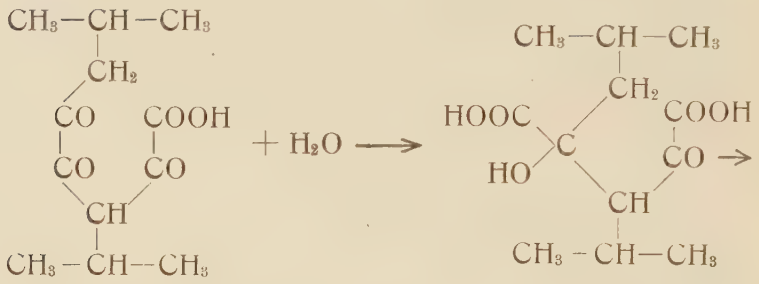
im Schmelzpunkt und in den übrigen Eigenschaften mit dem von Weiss beschriebenen Säurepaar am besten überein, so dass die Annahme berechtigt erschien, dass beim Kochen von p-dialkylierten Dioxychinonen alkylierte Bernsteinsäuren entstehen.

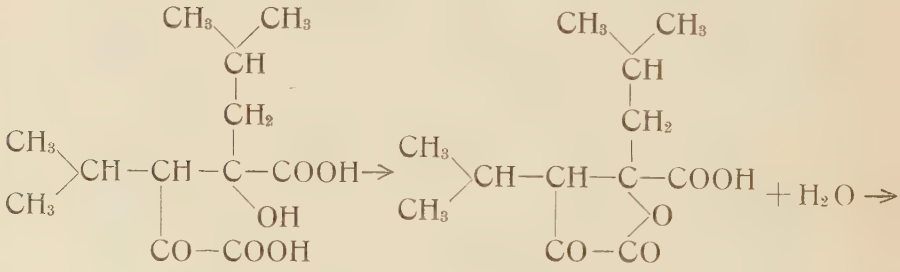
Die Bildung einer solchen Bernsteinsäure[3]) aus dem entsprechenden Dioxychinon kann man sich folgendermassen erklären: Durch eine der Säurespaltung des Acetessigesters analoge Reaktion wird der Sechserring an einer Stelle aufgesprengt; es bildet sich eine offene Kette, die noch die Gruppierung der α-Diketone enthält. Jene Gruppe —CO—CO aber erleidet durch weitere Einwirkung von Natronlauge die sog. Benzilsäureumlagerung, so dass eine Oxysäure bzw. eine Laktonsäure entsteht, die ihrerseits unter Kohlendioxydabspaltung in die entsprechende Bernsteinsäure übergeht.

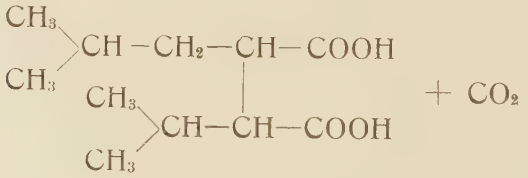
---

[1]) E. Weiss, Dissertation, Basel 1905.
[2]) Anwers, Ann. 292 S. 139 und 298 S. 154.
[3]) L. Wolff, Ann. 317 S. 24.





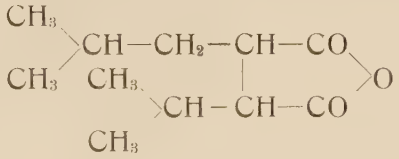




Da die zuletzt angeschriebene Isopropylisobutylbernsteinsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so sind von ihr zwei isomere, optisch inaktive Modifi-

kationen zu erwarten, welche auch tatsächlich vorhanden sind und sich, wie schon angedeutet, durch ihre Löslichkeit und den Schmelzpunkt voneinander unterscheiden. Die eine, die (h) Säure ist in Wasser schwer, in Kohlenwasserstoffen beinahe unlöslich, während die andere, die (n) Säure in Wasser und Chloroform sehr leicht löslich ist und gegenüber der hochschmelzenden Säure eine Differenz von ungefähr 60° im Schmelzpunkt aufweist.

Gegen die Auffassung von Willmann und Weiss, dass die Spaltungsprodukte cis-trans-isomere Trimethylendikarbonsäuren sind, spricht auch der Umstand, dass es mir gelungen ist, von beiden Säuren die zugehörigen Anhydride durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu erhalten.



Wären es Trimethylendikarbonsäuren, so müssten sie das gleiche Verhältnis zueinander zeigen wie Fumar- und Maleïnsäure, d. h. nur die (n) Säure müsste ein Anhydrid bilden.

Die alkylierten Bernsteinsäuren sind mit Wasserdämpfen flüchtig.[1]) Im allgemeinen sind die (n) Säuren flüchtiger als die (h) Säuren und man kann diese Eigenschaft verwerten, um die beiden Säuren voneinander zu trennen. Besonders gut lässt sich diese Trennung durchführen bei der Isobutylisopropylbernsteinsäure, während bei den niedrigern Homologen diese Art der Trennung nicht immer sehr gut gelingt, wegen der mehr oder weniger grossen Flüchtigkeit beider Säuren. Ein Zusatz von Schwefelsäure erhöht ganz allgemein die Flüchtigkeit der Säure. Auch hat Anwers gefunden, dass bei solchen Säuren die Anordnung der Alkylgruppen einen Einfluss

[1]) Anwers, Ann. 292 S. 159.

auf die Flüchtigkeit ausübt und eine Anhäufung von Methylgruppen im Molekül einer Säure deren Flüchtigkeit bedeutend erhöht.

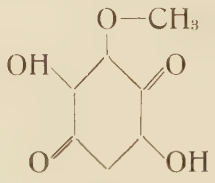
Die beiden stereoisomeren Isopropylisobutylbernsteinsäuren wurden charakterisiert durch ihre Erdalkalisalze. Das Kalziumsalz der (h) Säure besitzt die Eigenschaft, in heissem Wasser schwer, in kaltem ziemlich leicht löslich zu sein. Das Kalziumsalz der (n) Säure dagegen ist in kaltem wie in heissem Wasser schwer löslich.

Gestützt auf diese Eigenschaft, welche sich auch bei den Homologen findet, lässt sich eine Trennung der beiden Säuren erzielen, indem man das Säuregemisch in der Hitze in die Kalziumsalze verwandelt, abkühlen lässt, filtriert und aus den so getrennten Salzen die Säuren regeneriert.

Wenn die beiden Säuren wirklich das Verhältnis der Stereoisomerie zeigen, so müssen sie sich ineinander umwandeln lassen, was in der Tat der Fall ist. Das Anhydrid der (h) Säure geht durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke in das Anhydrid der (n) Säure über und durch Verseifen mit Wasser lässt sich daraus die (n) Säure erhalten. Die umgekehrte Umwandlung erfolgt durch Erhitzen der (n) Säure mit verdünnter Salzsäure im Rohr bei einer Temperatur von 180—210°.

Eine derartige glatte Spaltung durch Kochen mit Alkalien ist in der Reihe der Dioxychinone bisher nicht bekannt gewesen. Vom Dioxychinon selbst weiss man, dass es durch Alkali zerstört wird[1]), aber ohne die Bildung kristallisierter Produkte.

Ferner hat F. Eickelpasch[2]) das Methoxydioxychinon

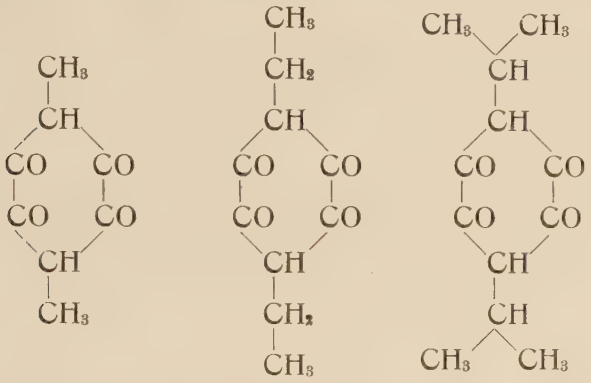


[1]) Nietzki, Ber. 22 S. 1662.

[2]) F. Eickelpasch, Dissertation, Basel 1906.

in dieser Richtung untersucht, ohne kristallisierte Spaltungsprodukte isolieren zu können.

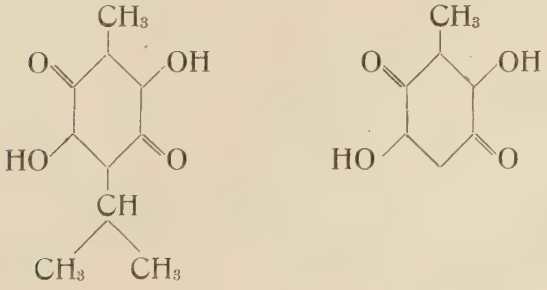
Ich wollte deshalb versuchen, die Konstitutionsbedingungen für die «Bernsteinsäurespaltung» zu ermitteln. Sie ist im hiesigen Laboratorium beobachtet worden an allen drei bisher gründlich untersuchten Dialkyldioxychinonen.



Sie sind alle drei symmetrisch gebaut: es galt also zunächst die Frage zu entscheiden, ob nur symmetrisch-dialkylierte Dioxychinone die Bernsteinsäurespaltung erleiden. In zweiter Linie aber musste untersucht werden, ob wirklich zwei Alkylreste nötig sind, oder ob schon ein monoalkyliertes Dioxychinon normal reagiert.

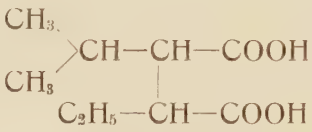
Zu diesem Behufe dehnte ich nun die Spaltungsversuche aus auf

Dioxythymochinon und Dioxytoluchinon.



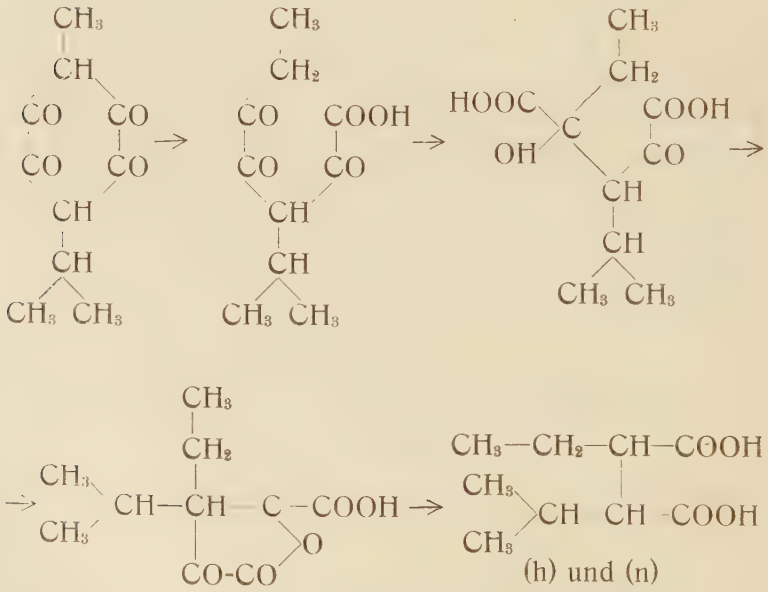
Versuche mit Dioxythymochinon.

Wird das Dioxythymochinon[1]) mit Natronlauge gekocht, so verläuft die Reaktion ganz analog derjenigen der symmetrisch dialkylierten Dioxychinone und als Spaltungsprodukte resultieren die (n) und (h) Äthylisopropylbernsteinsäuren.



Da hier ein unsymmetrisches Dioxychinon vorliegt, so kann unter der vorher gemachten Annahme die Spaltung nach folgenden zwei Richtungen vor sich gehen:

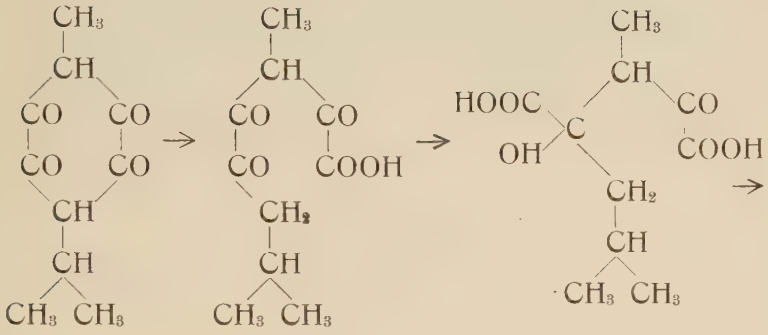
I.

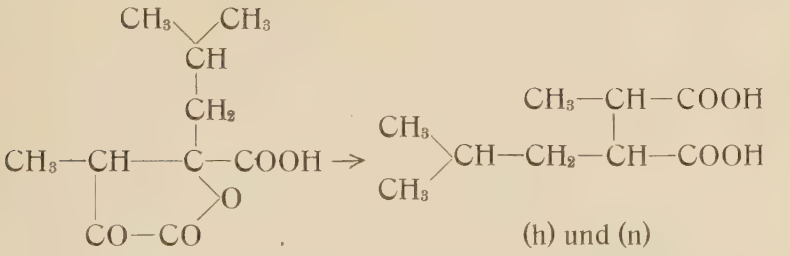


Äthylisopropylbernsteinsäure.

[1]) Zincke, Ber. 14 S. 93.

II.





(h) und (n)

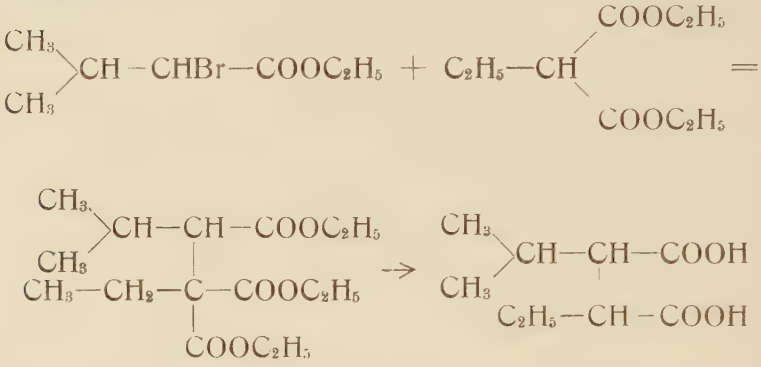
Methylisobutylbernsteinsäure.

Da beide Säurepaare die gleiche Zusammensetzung besitzen, so konnte durch die Analyse allein nicht entschieden werden, welche der beiden Säurepaare bei dieser Spaltung entstanden war, und so musste versucht werden, eines derselben synthetisch darzustellen.

Bei allen bis dahin durch Spaltung von Dioxychinon erhaltenen Dialkylbernsteinsäuren differieren die beiden Alkylgruppen um eine CH_2-Gruppe; deshalb lag auch hier die Vermutung nahe, dass die entstandenen Säuren die Konstitution der Äthylisopropylbernsteinsäuren besässen.

Zur Darstellung der Äthylisopropylbernsteinsäuren auf synthetischem Wege wurde Äthylmalonsäureester mit

α-Bromisovaleriansäureester bei Gegenwart von metallischem Natrium kondensiert und der entstandene Trikarbonsäureester mit Schwefelsäure gekocht, wobei derselbe unter Alkohol- und Kohlendioxydabspaltung in das gesuchte Säurepaar übergeht, entsprechend dem Schema:[1])



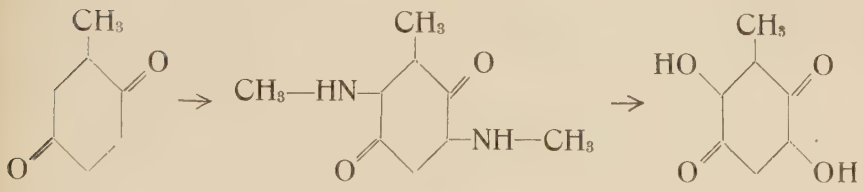
Diese synthetische hochschmelzende Säure stimmt sowohl im Schmelzpunkt als auch in Eigenschaften und Zusammensetzung des Kalziumsalzes mit der durch Spaltung des Dioxythymochinons erhaltenen hochschmelzenden Säure überein. Die Übereinstimmung der beiden Säuren bildet zugleich einen weitern Beleg für die Richtigkeit der Auffassung über die Ringsprengung und über die Bildung alkylierter Bernsteinsäuren.

Versuche mit Dioxytoluchinon.

Das Dioxytoluchinon erhielt ich, wie Zincke[2]) durch Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung und Verseifen des entstandenen Trianilids. Da bei dieser Darstellungsweise viel Nebenreaktionen eintreten, bietet dieselbe ziemliche Schwierigkeiten, auch lassen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig.

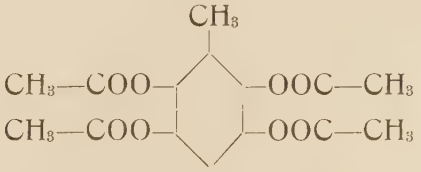
[1]) Anwers, Ann. 298 S. 154.
[2]) Zincke, Ber. 16 S. 1562.

Um rascher zum Ziele zu gelangen, versuchte ich eine Methode, analog der bei der Darstellung des Dioxythymochinon angewandten, indem ich auf Toluchinon Methylamin einwirken liess und das entstandene Bismethylamidoderivat durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in das Dioxytoluchinon überführte.



Die Ausbeute war infolge der grossen Löslichkeit des Bismethylamidoderivates und gleichzeitiger Bildung von Monomethylamidotoluchinon noch etwas schlechter als nach der ersten Methode, die Arbeit jedoch bedeutend einfacher und viel weniger Zeit raubend.

Das Dioxytoluchinon lässt sich nur durch Sublimation reinigen, wobei sehr viel verloren geht. Ich zog es deshalb vor, das unreine Dioxytoluchinon unter gleichzeitiger Reduktion und Acetylierung zunächst in das Tetraacetylderivat des Tetraoxytoluols überzuführen, das sich durch Kristallisation aus Alkohol leicht reinigen lässt.



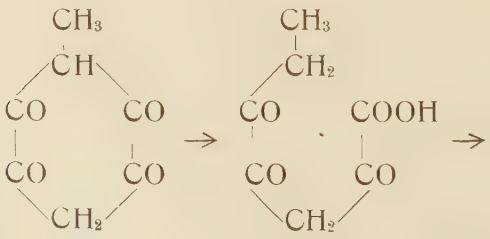
Dieses Acetylderivat wird direkt mit Natronlauge gekocht, denn es wird ja dabei sofort verseift und durch den Luftsauerstoff oxidiert. Die Lösung färbte sich bald, in-

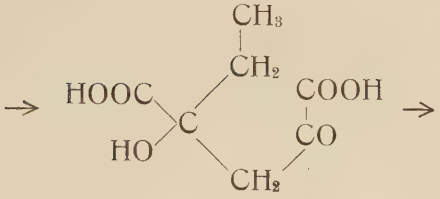
folge Bildung von Dioxychinon rotviolett, nach einiger Zeit schlug die Farbe um in dunkelbraun und zeigte auch nach 40 stündigem Kochen keine weitere Veränderung, namentlich keine weitere Aufhellung mehr, auch beim Ansäuren bleibt diese Färbung bestehen. Nach der Extraktion mit Äther resultiert eine fast schwarze schmierige Masse, welche saure Reaktion zeigt, aber nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Auch bei der Destillation mit Wasserdampf geht nur (neben der von der Verseifung herrührenden Essigsäure) eine geringe Menge einer Säure über. Zwei Versuche, welche mit je 5 g Acetylderivat ausgeführt wurden, lieferten nur Spuren der flüchtigen Säure, so dass bei der Schwierigkeit, welche die Beschaffung des Dioxytoluchinons bietet, von einer weitern Untersuchung abgesehen werden musste.

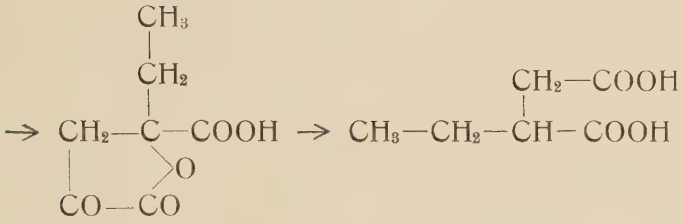
Aus den Versuchen kann aber ein Schluss mit aller Sicherheit gezogen werden: dass sich nämlich das Dioxytoluchinon nicht gleich verhält wie die p-dialkylierten Dioxychinone. Die »Bernsteinsäurespaltung« erscheint also bis auf weiteres mit der Struktur eines p-Dialkyldioxychinons verknüpft zu sein.

Dass eine glatte Spaltung beim Dioxytoluchinon nicht eintritt, lässt sich auf Grund der oben entwickelten Theorie über die Bernsteinsäurespaltung voraussehen. Die Reaktion könnte beim Dioxytoluchinon in zwei Richtungen verlaufen:

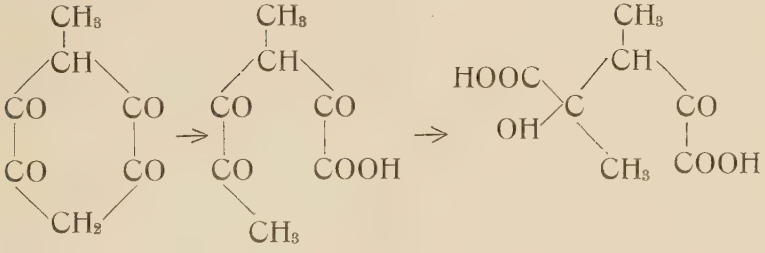
I.

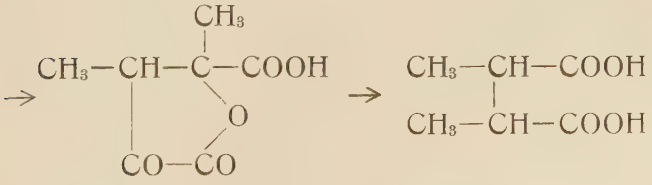






II.





In beiden Fällen aber müssen als Zwischenprodukte Ketolaktonsäuren angenommen werden, die der Keto-

valerolaktonkarbonsäure von L. Wolff[1]) so nahe stehen, dass sie beim Kochen mit Natronlauge wie jene gespalten werden in die zwei α-Ketonsäuremolekel, aus denen sie sich auch aufbauen könnten, also in Brenztraubensäure und Propionylameisensäure. Tritt aber einmal eine solche Spaltung ein, so ist die Bildung von alkylierten Bernsteinsäuren ausgeschlossen.

[1]) L. Wolff, Ann. 317 S. 24.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung eines Diäthylketipinsäureesters.

a) Zu 300 g Buttersäureester, welcher hier zugleich als Verdünnungsmittel dient, gibt man 29 g feingeschnittenes Natrium und hierauf noch unter guter Kühlung 60 g Oxalester. Sobald die anfangs stürmische Gasentwicklung etwas nachgelassen, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Hierauf giesst man das dunkelbraun gewordene Reaktionsgemisch in viel Wasser. Der überschüssige Buttersäureester wird abgehoben und die wässrige Lösung vorsichtig angesäuert, worauf neben p-Diäthyldioxychinon[1]) noch ein rotbraunes Öl von unangenehmem Geruch ausfällt. Diese beiden Produkte werden mit Äther ausgezogen und nach dem Verjagen des Äthers, das Dioxychinon durch Absaugen vom Öl getrennt. 80 g von diesem Öl, das den gesuchten Ester enthalten sollte, wurden im Vacuum destilliert. Der Hauptbestandteil war Buttersäureester und Äthyloxalessigester. Aus den höhern Fraktionen konnte kein einheitliches Produkt mehr isoliert werden.

b) Zu 28 g Natriumäthylat, welche in 200 g absolutem Äther gelöst sind, gibt man langsam 40 g Äthyloxalessigester.[2]) Es entsteht ein gelber Brei, der sich auf

[1]) A. Willmann, Dissertation, Basel 1904.
[2]) W. Wislicenus, Ann. 246 S. 337.

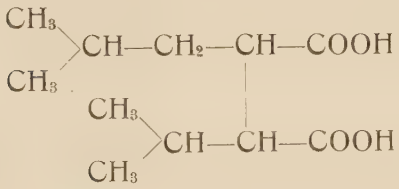
Zusatz von 21,5 g Buttersäurecester dunkelbraun färbt. Nach mehrtägigem Stehen wird das ganze in Wasser gegossen, der überschüssige Äther abgehoben und die wässrige Lösung angesäuert. Es fällt ein braunes harziges Öl aus, das sich im Vakuum destillieren lässt, aber im Gegensatz zum homologen Ketipinsäureester saure Eigenschaften zeigt.

Spaltung des p-Diisopropyldioxychinons durch Kochen mit Natronlauge.

10 g Diisopropyldioxychinon und eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 g Wasser (also auf 1 Mol. Dioxychinon 7 Mol. Natriumhydroxyd in 5 prozentiger Lösung), werden in einem Kupferkolben am Rückflusskühler während 20—30 Stunden gekocht. Bald verschwindet die anfangs schön dunkelrotviolette Farbe und geht in eine hellrote über. Die erkaltete alkalische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei wird die Lösung farblos und es entsteht ein Niederschlag von anorganischen Produkten und Verunreinigungen. Von diesen wird abfiltriert und die Lösung mit Äther ausgezogen. Durch Zusatz einer gesättigten Kochsalzlösung kann man die Extraktion mit Äther beschleunigen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein ziemlich gelbes Öl, das aus einem Gemisch von (n) und (h) Isopropylisobutylbernsteinsäure besteht. Dieses Gemisch wird nun zunächst einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei geht in reichlicher Menge ein Öl über, das Anhydrid der (n) Säure. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat keine saure Reaktion auf Lackmuspapier mehr zeigt. Der Rückstand, dem schon während der Destillation zur Reinigung etwas Tierkohle beigesetzt wurde, wird filtriert. Beim Erkalten kristallisiert die (h) Säure aus. Durch weiteres Eindampfen kann noch mehr

(h) Säure geerntet werden, bis schliesslich beim Einengen ein Öl ausfällt, das beim Abkühlen nach kurzer Zeit erstarrt und in der Hauptsache aus (n) Säure, verunreinigt mit etwas (h) Säure, besteht. Das Verhalten der beiden Säuren gegen Toluol und Petroläther gestattet eine Trennung der Isomeren. Durch Behandlung mit einem der beiden Lösungsmittel geht nämlich die (n) Säure in Lösung, während die (h) Säure ungelöst zurückbleibt. Bei Gemischen äquivalenter Mengen beider Säuren lässt sich diese Art der Trennung nicht ausführen, da sich ein solches Gemisch sowohl in Wasser, wie in Kohlenwasserstoffen, sehr leicht vollständig auflöst.

(h) Isopropylisobutylbernsteinsäure.



Die (h) Säure lässt sich durch Umkristallisieren aus Wasser leicht reinigen und bildet farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 185—186°. In Alkohol und Äther ist sie leicht, in Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich. Durch sorgfältige Kristallisation aus Wasser bei niedriger Temperatur kann sie mit einer Molekel Kristallwasser erhalten werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1400 g der bei 125°—130° getrockneten Substanz gaben 0,3124 g CO_2 und 0,1187 g H_2O.

II. 0,1427 g der bei 125°—130° getrockneten Substanz gaben 0,3202 g CO_2 und 0,1203 g H_2O.

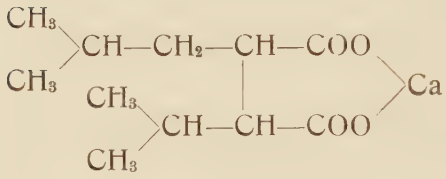
Für $C_{11}H_{20}O_4$ berechnet:	Gefunden:	
C = 61,07	I. C = 60,86	II. C = 61,20
H = 9,32	H = 9,32	H = 9,43

Wasserbestimmung:

0,1815 g Substanz verloren bei 130° 0,0144 g H_2O.

Für $C_{11}H_{20}O_4 + H_2O$ berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,69	H_2O = 7,94

Kalziumsalz der (h) Säure.



0,5 g (h) Säure werden in 100 cm^3 Wasser gelöst und in der Wärme mit einem Überschuss von Kalziumkarbonat bis zur völligen Neutralisation geschüttelt. Man lässt vollkommen abkühlen, filtriert und dampft auf dem Wasserbad ein, wobei sich das Salz als farbloses Kristallpulver ausscheidet, weil es in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem.

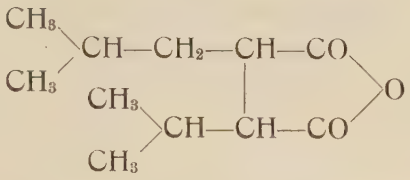
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1655 g Substanz verloren bei 180° 0,0101 g Wasser und gaben 0.818 g $CaSO_4$.

Für $C_{11}H_{18}O_4Ca$ berechnet:	Gefunden:
Ca = 15,78	Ca = 15,51

Für $C_{11}H_{18}O_4Ca + H_2O$ berechnet:	Gefunden:
H_2O = 6,71	H_2O = 6,10

Anhydrid der (h) Isopropylisobutylbernsteinsäure.



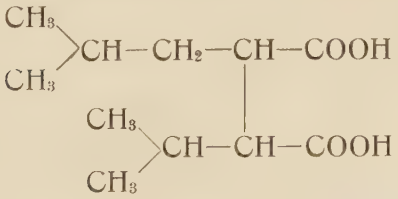
5 g (h) Säure werden mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid während 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbad gekocht. Darauf wird unter gewöhnlichem Drucke der grösste Teil des überschüssigen Essigsäureanhydrids abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Anhydrid destilliert unter 12 mm bei 150° als farbloses Öl über. Beim Verseifen mit Wasser erhält man die (h) Säure zurück.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1664 g Substanz gaben 0,4055 g CO_2 und 0,1377 g H_2O.

Für $C_{11}H_{18}O_3$ berechnet:	Gefunden:
C = 66,62	C = 66,46
H = 9,15	H = 9,26.

(n) Isopropylisobutylbernsteinsäure.



Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Öl wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand am Rückflusskühler mit wenig Wasser gekocht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die (n) Säure in würfelförmigen Kriställchen aus, welche bei

124° schmelzen. Sie ist in Wasser, Äther, Alkohol und Chloroform leicht, in Petroläther schwer löslich.

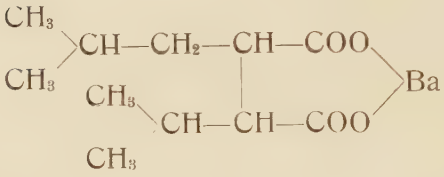
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1590 g Substanz gaben 0,3546 g CO_2 und 0,1323 g H_2O.

II. 0,1688 g Substanz gaben 0,3769 g CO_2 und 0,1406 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$:	Gefunden:	
C = 61,07	I. C = 60,82	II. C = 60,90
H = 9,32	H = 9,31	H = 9,32

Baryumsalz der (n) Säure.



0,5 g der Säure werden in viel Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit Baryumkarbonat versetzt und längere Zeit tüchtig geschüttelt, um das gebildete, auch in kaltem Wasser schwer lösliche Salz in Lösung zu bringen. Beim Eindampfen der Lösung fällt es in Form farbloser Blättchen aus, da es in heissem Wasser noch schwerer löslich ist.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,2441 g Substanz verloren bei 200° 0,0233 g Wasser und gaben 0,1458 g $BaSO_4$.

Für $C_{11}H_{18}O_4Ba$ berechnet:	Gefunden:
Ba = 39,10	Ba = 38,87

Für $C_{11}H_{18}O_4Ba + 2H_2O$ berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,30	H_2O = 9,54

Kalziumsalz der (n) Säure.

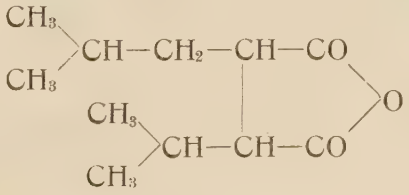
Dieses Salz wird auf die gleiche Weise erhalten wie das Baryumsalz. Es kristallisiert im Gegensatz zum Baryumsalz in Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1765 g Substanz verloren bei 200° 0,0233 g H_2O und gaben 0,0810 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca = 15,78	Ca = 15,48
Für $C_{11}H_{18}O_4Ca + 2\,H_2O$ berechnet:	Gefunden:
H_2O = 12,42	H_2O = 12,36

Anhydrid der (n) Isopropylisobutylbernsteinsäure.



5 g (h) Säure werden wieder in der gleichen Weise mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das gebildete (h) Säureanhydrid wird aber nicht im Vakuum, sondern bei gewöhnlichem Drucke destilliert; hiebei erfolgt Umlagerung in das Anhydrid der (n) Säure. Dieses bildet eine ganz schwach gelblich-grün gefärbte Flüssigkeit, die bei 264°—265° siedet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1894 g Substanz gaben 0,4613 g CO_2 und 0,1554 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C = 66,62	C = 66,42
N 9,15	H 9,18.

Umlagerungen der Isopropylisobutylbernsteinsäuren.

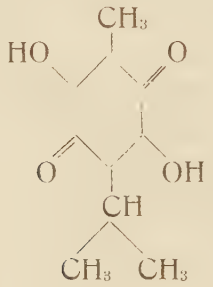
a) (h) Säure in (n) Säure.

Durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke geht das Anhydrid der (h) Säure in das Anhydrid der (n) Säure über; durch Kochen mit Wasser kann man daraus die (n) Säure erhalten.

b) (n) Säure in (h) Säure.[1])

Diese Umlagerung erfolgte sehr glatt, durch Erhitzen von (n) Säure mit verdünnter Salzsäure im Rohre. 0,5 g (n) Säure wurden im Einschmelzrohr mit dem 10 fachen Gewicht 18 proz. Salzsäure auf 180°—220° erhitzt. Schon nach 6 Stunden hatte sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge (h) Säure in Kristallen ausgeschieden.

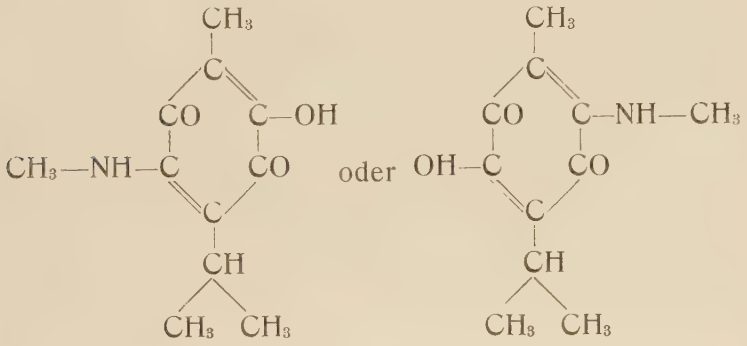
Darstellung von Dioxythymochinon.



Die Darstellung von Dioxythymochinon erfolgte nach den von Zincke[2]) gemachten Angaben. 10 g reines

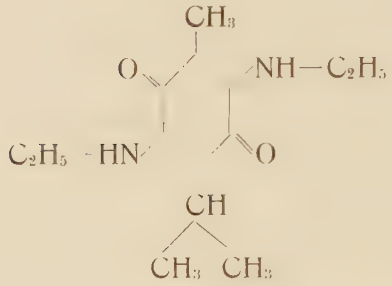
[1]) Anwers, Ann. 298 S. 162.
[2]) Zincke, Ber. 14 S. 93.

Thymochinon wird in möglichst wenig Alkohol gelöst, hierauf setzt man tropfenweise unter Kühlung 12,2 g einer 33 proz. Lösung von Methylamin zu. Man lässt 12 Stunden stehen, filtriert den gebildeten Niederschlag von Bismethylamidothymochinon ab und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Das umkristallisierte Biderivat wird in der 10 fachen Menge 40—50 proz. alkoholischer Schwefelsäure gelöst. Nach 6 stündigem Kochen scheiden sich schöne gelbrote Nadeln von Dioxythymochinon ab. Wendet man, statt alkoholischer Schwefelsäure, wässrige zur Verseifung an, so entstehen dunkelbraune Nadeln, die durch weiteres Kochen nicht mehr verändert werden. Sie zeigten auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol einen um 10^0 tiefer liegenden Schmelzpunkt, als das reine Dioxythymochinon, so dass man vermuten konnte, es liege hier das halbverseifte Produkt, das Monomethylamidomonooxythymochinon vor.



Eine nähere Untersuchung ergab aber, dass eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung das Aussehen und den Schmelzpunkt des Dioxythymochinons veränderte. Auch habe ich die Erfahrung gemacht, dass das Dioxythymochinon um so schöner und reiner erhalten wurde, je wasserfreier die alkoholische Schwefelsäure war.

Bisäthylamidothymochinon.



5,5 g Thymochinon werden in sehr wenig Alkohol gelöst. Zu der Lösung setzt man 10 g einer 33 proz. Lösung von Äthylamin unter Kühlung tropfenweise zu und lässt zwei Tage stehen. Das ausgeschiedene Biderivat wurde abgesaugt und aus Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert. Es wird in Form schöner violettroter, seideglänzender Nädelchen vom Schmelzpunkt 116° erkalten. Die Ausbeute ist aber infolge der grösseren Löslichkeit in Alkohol geringer als beim Bismethylamidoderivat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1361 g Substanz gab 0,3342 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.

Für $C_{14}H_{22}N_2O_2$ berechnet:	Gefunden:
C = 67,13	C = 66,97
H = 8,86	H = 9,03

0,1437 g Substanz gaben 14,4 cm^3 N bei 15° und 732 mm.

Für $C_{14}H_{22}N_2O_2$ berechnet:	Gefunden:
11,22	11,44

Spaltung des Dioxythymochinons durch Kochen mit Natronlauge.

Die Spaltung wurde in der gleichen Weise bewirkt, wie die des Diisopropyldioxychinons. In eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 g Wasser wurden 10 g Dioxythymochinon langsam eingetragen (also auf 1 Mol. Dioxychinon 8 Mol. NaOH in 5 proz. Lösung) und diese Lösung am Rückflusskühler während 20—30 Stunden erhitzt. Die erhaltene schmutzig-hellrote Lösung wird etwas verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine Trübung entsteht, die teilweise aus noch ungespaltenem Dioxychinon, zum grössten Teil aber von Verunreinigungen der Lauge herrührt. Die Lösung wird filtriert, mit Kochsalz versetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, der nach eintägigem Stehen fest wird. Um die beiden isomeren Säuren zu trennen, unterwarf ich das Gemisch der Destillation mit Wasserdampf. Von einem Öl, das sich mit Wasserdämpfen verflüchtigte, wie bei der Destillation des Gemisches der Isopropylisobutylbernsteinsäuren, war nichts zu sehen. Das Destillat ging wasserklar über und nur im Anfang zeigte es mit Lackmus saure Reaktion. Die (n) Säure zeigte somit in diesem Fall eine zu geringe Flüchtigkeit, um auf Grund derselben eine Trennung durchzuführen. Umkristallisieren aus Wasser oder Chloroform ist ebenfalls wirkungslos, weil Gemische von beiden Säuren sich in beiden Lösungsmitteln ohne Rückstand lösen.

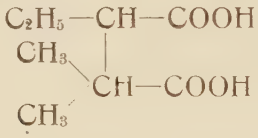
Dagegen lässt sich die Trennung vermittelst der neutralen Kalziumsalze der beiden Säuren erzielen, indem das Kalziumsalz der (h) Säure in heissem Wasser schwer, in kaltem ziemlich leicht löslich ist, während das Salz der (n) Säure in heissem wie in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Darnach gestaltet sich die Trennung der beiden Säuren wie folgt: Das durch Verdunsten des Äthers er-

haltene Gemisch wird in etwa 200 cm^3 Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eine Stunde mit etwas überschüssigem Kalziumkarbonat digeriert, bis die Reaktion neutral geworden ist. Nach dem Erkalten wird vom ungelösten Rückstand abfiltriert und mit kaltem Wasser solange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat sich beim Kochen nicht mehr durch Ausscheidung von Kalziumsalz trübt. Der Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die organischen Säuren mit Äther aufgenommen und der Äther verdunstet. Nach einigem Stehen kristallisiert die gewünschte (n) Säure.

Das Filtrat wird etwas eingeengt, ebenfalls mit Salzsäure versetzt, ausgeäthert und der Äther verdunstet. Es hinterbleibt eine gut kristallisierte Masse, welche die erwarteten Eigenschaften der (h) Säure zeigt.

(h) Äthylisopropylbernsteinsäure.



Die (h) Säure kristallisiert aus heissem Wasser in farblosen Nädelchen und schmilzt dann bei 199°—200°. Durch Umkristallisieren aus Chloroform wurde der Schmelzpunkt aber noch bis auf 210° erhöht. Die Säure ist in Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich, schwer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und Toluol und in Petroläther so gut wie unlöslich.

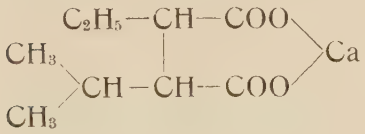
Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1543 g Substanz gaben 0,3243 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.

II. 0,1637 g Substanz gaben 0,3439 g CO_2 und 0,1271 g H_2O.

Für $C_9H_{16}O_4$ berechnet:	Gefunden:	
C = 57,41	I. C = 57,32	II. C = 57,30
H = 8,57	H = 8,66	H = 8,69

Kalziumsalz der (h) Säure.



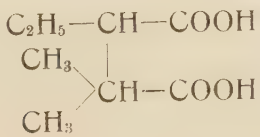
0,5 g (h) Säure werden in 100 g Wasser gelöst, mit überschüssigem Kalziumkarbonat versetzt und während einer Stunde auf dem Wasserbad digeriert. Beim Erkalten löst sich der durch das gebildete Salz entstandene Niederschlag wieder auf. Nach dem Abfiltrieren von unverbrauchtem Karbonat gibt die Lösung beim Eindampfen eine reichliche Ausscheidung des Salzes in farblosen (Nadeln) derben Blättchen, die heiss abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1602 g Substanz verloren bei 180° 0,0118 g H_2O und gaben 0,0879 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ca$:	Gefunden:
Ca = 17,74	Ca = 17,45
Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ca + H_2O$	Gefunden:
H_2O = 7,38	H_2O = 7,36

(n) Äthylisopropylbernsteinsäure.



Die (n) Säure kristallisiert aus Wasser in Form von kleinen farblosen Würfeln. Sie schmilzt scharf und konstant bei 96°. Durch Umkristallisieren aus Chloroform liess sich der Schmelzpunkt nicht erhöhen. Von allen organischen Lösungsmitteln wird die Säure leicht aufgenommen.

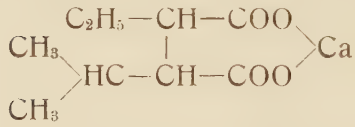
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1560 g Substanz gaben 0,3278 g CO_2 und 0,1224 g H_2O.

II. 0,1602 g Substanz gaben 0,3363 g CO_2 und 0,1257 g H_2O.

Für $C_9H_{16}O_4$ berechnet:	Gefunden:	
C = 57,41	I. C = 57,31	II. C = 57,25
H = 8,57	H = 8,77	H = 8,78

Kalziumsalz der (n) Säure.



Für die Analyse wird das Kalziumsalz in ähnlicher Weise dargestellt, wie bei der (h) Säure, nur dass man, weil es in kaltem Wasser auch schwer löslich ist, 0,5 g der Säure in 400 cm^3 Wasser löst und nach der Digestion auf dem Wasserbad das Gemisch von Kalziumkarbonat und gebildetem Salz längere Zeit tüchtig schüttelt und dann erst abfiltriert und aus dem Filtrat kristallisiert. Es kristallisiert im Gegensatz zu dem Salze der (h) Säure in farblosen Nadeln, mit einem Molekel Kristallwasser.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

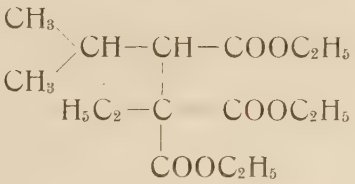
0,1703 g Substanz verloren bei 180° 0,0124 g H_2O und gaben 0,0943 g $CaSO_4$.

Für $C_9H_{14}O_4Ca$ berechnet: Ca = 17,74 — Gefunden: Ca = 17,60

Für $C_9H_{14}O_4Ca + H_2O$ berechnet: H_2 = 7,38 — Gefunden: H_2O = 7,28

Synthese der Äthylisopropylbernsteinsäure.

Darstellung des Triäthylester der Äthylisopropylkarboxybernsteinsäure.



In je 400 g trocknem, über Natrium destillierten Xylol wurden Portionen von 12,5 g Natrium (1 Atom) in Drahtform suspendiert und mit 100 g Äthylmalonsäureester (1 Molekül) ungefähr während 4 Stunden im Ölbad auf 160°—170° erhitzt. Zu dem vollkommen homogenen Gemisch fügte man darauf 114 g α-Bromisovaleriansäureester (etwas mehr als 1 Molekül). Darauf wurde am Rückflusskühler im Ölbad auf 180—190° erhitzt, bis die Reaktion nahezu neutral geworden war. Dies dauerte etwa 50 Stunden. Bei dieser Reaktion scheidet sich Bromnatrium aus, das durch Schütteln mit Wasser in Lösung gebracht wird. Die Ölschicht wird abgehoben und der wässrige Rückstand mehrfach mit Äther ausgezogen, der ätherische Auszug mit dem Öl vereinigt und gemeinsam über entwässer-

tem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde das Öl, dessen Hauptmenge aus Xylol bestand, der Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem das Xylol abdestilliert war, liess sich zunächst noch eine grössere Menge der unveränderten Ester gewinnen. Unter einem Drucke von 12 mm ging endlich der entstandene Trikarbonsäureester bei 160°—165° über. Durch wiederholte Destillation kann er rein gewonnen werden und zeigt bei 12 mm einen Siedepunkt von 164°. Die Ausbeute war nicht sehr gut, denn aus 100 g Äthylmalonsäureester wurden statt 160 g nur 45 g erhalten, was ungefähr 29% der Theorie entspricht. Der Ester bildet ein farbloses Öl von brennendem Geruch.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1727 g Substanz gaben 0,3835 g CO_2 und 0,1410 g H_2O.

II. 0,1831 g Substanz gaben 0,4067 g CO_2 und 0,1483 g H_2O.

Für $C_{16}H_{28}O_6$ berechnet:	Gefunden:	
C = 60,72	I. C = 60,57	II. C = 60,59
H = 8,93	H = 9,13	H = 9,06

Verseifung des Trikarbonsäureesters.

Zur Verseifung wurden 24 g Ester mit 50 g 50 proz. Schwefelsäure während 12 Stunden am Steigrohr gekocht. Beim Erkalten schied sich aber nicht, wie man erwarten sollte, die (h) Säure aus, sondern es zeigte sich, dass der Ester noch zum grössten Teil unverändert war. Die Schwefelsäure wurde nun stärker, nämlich 75 proz. gewählt und während 3 Tagen weitergekocht. Dabei wurde das Gemisch bräunlich gefärbt und der Ester verschwand allmählich. Beim Erkalten schied sich ein Teil der hochschmelzenden Säure in nadelförmigen Kristallen aus. Von

diesen wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt, mit Natriumkarbonat neutralisiert und durch Ausschütteln mit Äther von dem auch jetzt noch in grosser Menge vorhandenen unveränderten Ester, sowie von andern Verunreinigungen befreit. Der mit Salzsäure angesäuerten, wässrigen Lösung wurden darauf die Säuren durch Äther entzogen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten kristallisiert ein wenig der (h) Säure aus. Diese wurde mit der direkt ausgefallenen Portion vereinigt und durch weiteres Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation enthielt ein Gemisch von hoch und niedrig schmelzender Säure, gleichzeitig aber auch die als Nebenprodukt gebildeten Glutarsäuren, so dass die völlige Reinigung und Trennung des Gemisches äusserst schwierig war.

Um eine Trennung der Glutarsäuren von den Bernsteinsäuren zu erzielen, hätte man das Gemisch im Vakuum destillieren müssen; aber wegen der kleinen vorhandenen Menge habe ich davon abgesehen. Es war nun die Möglichkeit gegeben, das ganze im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure zu erhitzen, wobei die (n) Säure in die (h) Säure übergehen würde und auskristallisiert, während die Glutarsäuren in Lösung blieben. Die entstandene (h) Säure sollte dann über das Anhydrid in die (n) Säure zurückverwandelt werden. Der Versuch wurde ausgeführt, leider ist mir aber dabei das Bombenrohr geplatzt, und so musste ich mich zur Identifizierung der bei dieser Synthese entstandenen Säuren und der aus dem Dioxythymochinon erhaltenen mit dem Vergleich der (h) Säuren und ihrer Kalziumsalze begnügen. Der Schmelzpunkt 210° und die übrigen Eigenschaften der (h) Säure stimmten genau mit der aus dem Dioxythymochinon erhaltenen (h) Säure überein.

Da die Verseifung mit Schwefelsäure so schlechte Resultate lieferte, versuchte ich es mit einer andern Portion des Trikarbonesters mit Kalilauge. 15 g Trikarbon-

säureester wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge 20 proz. Kalilauge während zwei Tagen am Rückflusskühler gekocht. Dabei entstand auch wieder nur in geringer Menge die dem Ester entsprechende Trikarbonsäure. Diese wurde der Vakuumdestillation unterworfen, wobei unter Kohlendioxydabspaltung die (n) oder die (h) Äthylisopropylbernsteinsäure in Form ihres Anhydrids bei 12 mm und 197° als gelbliches Öl überdestillierte. Im eingeschlossenen Rohr wurde dieses Öl mit verdünnter Salzsäure während 6 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine gut kristallisierte Säure aus, welche sich als die gesuchte (h) Äthylisopropylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 210° erwies.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1508 g Substanz gaben 0,3164 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

Für $C_9H_{16}O_4$ berechnet:	Gefunden:
C = 57,41	C = 57,22
H = 8,57	H = 8,82

Kalziumsalz der (h) Säure.

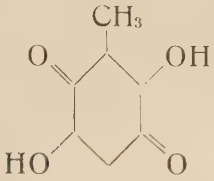
Auch das Kalziumsalz zeigte vollständige Übereinstimmung mit demjenigen der durch Spaltung des Dioxythymochinons erhaltenen (h) Säure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2348 g Substanz verloren bei 180° 0,0176 g H_2O und gaben 0,1282 g $CaSO_4$.

Für $C_9H_{14}O_4Ca$ berechnet:	Gefunden:
Ca = 17,74	Ca = 17,40
Für $C_9H_{14}O_4Ca + H_2O$ berechnet:	Gefunden:
H_2O = 7,38	H_2O = 7,49

Darstellung von Dioxytoluchinon.



Die Darstellung wurde ausgeführt in Anlehnung an die Angaben von Z i n c k e.[1]) Die vorhandenen Angaben sind jedoch zur Nacharbeitung nicht genügend ausführlich, weshalb ich hier eine ausführliche, teilweise modifizierte Darstellungsweise des Körpers folgen lasse.

In 20 g Toluchinon, in alkoholisch-essigsaurer Lösung fügt man tropfenweise 47 g frisch destilliertes Anilin unter kräftigem Umschütteln hinzu. Unter Wärmeentwicklung scheidet sich bald eine braune Kristallmasse aus, deren Menge beim Erkalten immer reichlicher wird, bis das ganze Gemisch erstarrt. Das so gebildete Trianilidoderivat

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ O \\ NH{-}C_6H_5 \\ N{-}C_6H_5 \\ NH{-}C_6H_5 \end{cases}$$

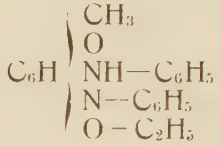
wird abfiltriert und von gleichzeitig entstandenem Dianilid

$$C_6H \begin{cases} CH_3 \\ O_2 \\ (NH{-}C_6H_5)_2 \end{cases}$$

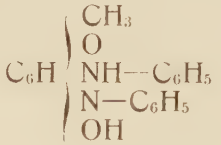
durch Auflösen in alkoholischer Salzsäure und wieder Ausfällen mit Ammoniak getrennt. Dieses nun reine Trianilid wird mit 40 prozentiger alkoholischer Schwefelsäure

[1]) Zincke, Ber. 16 S. 1562.

verkocht, wobei einerseits das Anilidoäthoxytoluchinonanilid



und anderseits das Anilidooxytoluchinonanilid



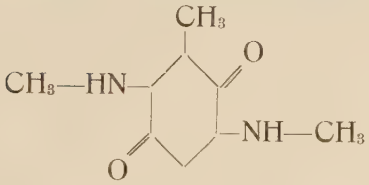
entsteht.

10 g Trianilid wurden mit 80 cm^3 alkoholischer Schwefelsäure auf dem Sandbad gekocht. Dabei schlägt die Farbe von rotbraun in blau um. Sobald die blaue Färbung auftritt, was bei obiger Menge etwa 10 Minuten dauert, muss das Kochen unterbrochen werden. Die blaue Lösung wird mit 400 cm^3 Wasser verdünnt, wobei sofort, wenn richtig gearbeitet war, ein schöner, grasgrüner, pulvriger Niederschlag von Anilidooxytoluchinonanilid ausfällen muss. Dieser Niederschlag wird abgesaugt und im Trockenschrank getrocknet. Aus dem Filtrat kann durch Zusatz von Ammoniak das Anilidoäthoxytoluchinon in roten Nadeln erhalten werden.

Das getrocknete Anilidooxytoluchinonanilid geht durch Kochen mit verdünnter Kalilauge direkt in das Dioxychinon über. 3 g Anilidoprodukt werden in eine Lösung von 50 cm^3 doppelt normaler Kalilauge und 150 cm^3 Wasser eingetragen. Nachdem diese Lösung unter Rückflusskühlung 30 Minuten gekocht war, (durch längeres Kochen wird das gebildete Dioxychinon sehr rasch zerstört), lässt man 12 Stunden stehen. Eine Probe im Reagensglas mit

Schwefelsäure angesäuert, muss eine schöne goldgelbe Lösung geben. Beim Ansäuern der Hauptmenge fällt gewöhnlich eine kleine Menge eines violetten Körpers aus, von welchem abfiltriert wird; das Filtrat wird mehrfach mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das gebildete Dioxychinon als rotbraunes Pulver zurück. Durch Sublimation lässt es sich reinigen.

Bismethylamidotoluchinon.



Die Darstellung erfolgt ähnlich wie die des Bisäthylamidothymochinons.

10 g Toluchinon werden in einer Lösung von 15 cm^3 Alkohol und 8 cm^3 einer 33 prozentigen Methylaminlösung, unter Kühlung möglichst langsam eingetragen und über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene Bismethylamidoderivat wurde dann abgesaugt und aus Benzol, worin es ziemlich schwer löslich ist, umkristallisiert. Dabei wird es als graubraunes Kristallpulver erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 182°.

Bei dieser Darstellung entsteht immer zugleich auch das Monoderivat, das in unreiner Form als schwarzes Öl auf Zusatz von Wasser vollständig ausfällt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1648 g Substanz gaben 0,3602 g CO_2 und 0,0997 g H_2O.

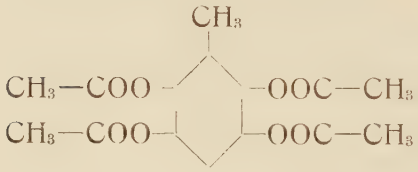
Für $C_9H_{12}O_2N_2$ berechnet:	Gefunden:
C = 59,94	C = 59,62
H = 6,71	H = 6,77

II. 0,1314 g Substanz gaben 18 cm^3 N bei 14° und 736 mm.

Für $C_9H_{12}O_2N_2$ berechnet:	Gefunden:
N = 15,59	N = 15,78

Bei der Verseifung dieses Derivates mit verdünnter Kalilauge wurde das Dioxychinon erhalten. Die Ausbeute ist nach dieser Methode etwas schlechter als nach der ersten, die Darstellung aber bedeutend einfacher.

Tetraoxytoluoltetraacetat.



Auch nach der zweiten Darstellungsweise wurde das Dioxytoluchinon nicht direkt rein erhalten. Für die damit in Aussicht genommene Spaltung mit Natronlauge war es gleichgültig, ob man das Dioxytoluchinon selbst oder ein Derivat davon verwendete. Wenn nur das letztere durch die Wirkung der Natronlauge leicht in Dioxytoluchinon überging. Nur musste das Produkt rein sein. Deshalb habe ich aus dem rohen Dioxytoluchinon das Tetraoxytoluoltetraacetat dargestellt.

1 g unreines Dioxytoluchinon wird mit 10 g Eisessig und 25 g Essigsäureanhydrid unter Zugabe von viel Zinkstaub gekocht, bis die Lösung farblos ist, was etwa zwei Stunden in Anspruch nimmt. Die Farbe der Lösung geht

dabei von rotbraun in violettbraun, und über gelb schliesslich in ein sehr hellgrün über. Es wird von Zinkstaub abfiltriert und die Lösung noch heiss in viel Wasser gegossen, wobei das Tetraacetat als farbloser Kristallbrei ausfällt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man seideglänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 198°. Die Verbindung ist isomer mit dem von Thiele[1]) dargestellten Tetraacetat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2017 g Substanz gaben 0,4101 g CO_2 und 0,0933 g H_2O.

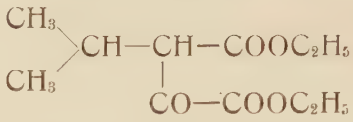
Für $C_{15}H_{16}O_8$ berechnet:	Gefunden:
C = 55,53	C = 55,45
H = 4,97	H = 5,17

Kochen des Dioxytoluchinons mit Natronlauge.

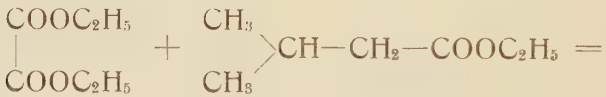
In einem Kupferkolben werden 5 g Tetraoxytoluoltetraacetat und eine Lösung von 18,5 g Natriumhydroxyd in 70 g Wasser (also auf 1 Mol. Tetraacetat 28 Mol. Natriumhydroxyd in 20 prozentiger Lösung) gebracht und am Rückflusskühler erwärmt. Die Lösung wird bald rotviolett, dann braun. Diese braune Farbe ist auch nach 40 stündigem Kochen noch vorhanden. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt zunächst eine schwarze, schlammige Masse aus, von welcher abfiltriert wird und das Filtrat mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein dunkelgefärbtes Öl mit sauren Eigenschaften, welches auch nach langem Stehen nicht kristallisiert. In Wasser ist es löslich, mit den Wasserdämpfen gehen nur im Anfang geringe Mengen einer Säure über.

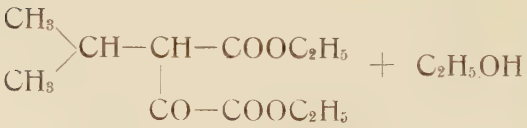
[1]) Thiele, Ann. 311 S. 351.

Versuch zur Darstellung von Isopropyloxalessigester.



Die Bildung von Isopropyloxalessigester durch Kombination von Oxalester und Isovaleriansäureester mit alkoholfreiem Natriumäthylat schien nicht aussichtslos zu sein, da im Methyloxalessigester[1]) und Äthyloxalessigester[2]) Beispiele für solche Reaktionen bereits vorliegen. Der Versuch wurde ausgeführt auf Grund folgender Gleichung:





35 g des frisch bereiteten alkoholfreien Natriumalkoholats wurden mit 300 g absolutem Äther in einem 2 Literkolben zusammengebracht. Hierzu liess man unter Kühlung allmählich 76 g Oxalester zutropfen. Nachdem sich das Alkoholat gelöst hatte, wurden noch 67 g Isovaleriansäureester zugegossen und das Gemisch während 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Aufarbeiten ergab sich aber, dass die Reaktion nicht in der gewünschten Weise verlaufen war. Ein grosser Teil des Isovaleriansäureesters konnte zurückgewonnen werden, während ein anderer Teil nach der Acetessigestersynthese

[1]) und [2]) W. Wislicenus, Ann. 246 S. 337 u. ff.

reagiert hatte und den von Hamonet[1]) beschriebenen Isovalerylisovaleriansäureäthylester geliefert hatte.

Es war nun möglich, dass Erhitzen auf höhere Temperatur die Bildung des gewünschten Esters begünstigen werde. Bei einem zweiten Versuche wurde darum als Verdünnungsmittel Xylol angewendet. Aber auch dieser Versuch blieb erfolglos. Da die Reaktion bei den Estern mit normaler Kette ziemlich glatt verläuft, so ist anzunehmen, dass die Isogruppe als hindernder Faktor der Bildung entgegentritt.

[1]) Hamonet, Bl. [3] 2, 343.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Bildung von p-Dialkyldioxychinonen kann der dem Ketipinsäureester homologe Diäthylketipinsäureester nicht als Zwischenprodukt angenommen werden.

2. Die Bildung der Dioxychinone und die Synthese der homologen Oxalessigester stehen in keinem Zusammenhang.

3. Wenn man p-Dialkyldioxychinone mit Natronlauge lange erhitzt, so wird nach der Art der «Säurespaltung» des Acetessigesters der 6-Ring gesprengt: die entstehende offene Triketonkarbonsäure erleidet die Benzilsäureumlagerung und es entsteht eine Oxyketondikarbonsäure bzw. eine Ketolaktonkarbonsäure, die endlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd in dialkylierte Bernsteinsäuren übergeht. («Bernsteinsäurespaltung» der Dialkyldioxychinone.)

4. Bei der Spaltung von p-Diisopropyldioxychinon entstehen die (h) und die (n) Isopropylisobutylbernsteinsäuren.

5. Bei der Spaltung von Dioxythymochinon entstehen die (h) und die (n) Äthylisopropylbernsteinsäuren.

6. Bei der Spaltung von Dioxytoluchinon erhielt ich in geringer Ausbeute ein kompliziertes Gewirre sauer reagierender Substanzen, deren nähere Untersuchung jedoch wegen der schweren Zugänglichkeit des Materials unterbleiben musste: ich kann nur feststellen, dass die Spaltung nicht in derselben glatten Art verläuft, wie die «Bernsteinsäurespaltung» der Dialkyldioxychinone.

7. Die Äthylisopropylbernsteinsäuren können auch auf synthetischem Wege durch Kondensation von Äthylmalonsäureester mit Bromisovaleriansäureester bei Gegenwart von metallischem Natrium erhalten werden.

8. Als Zwischenprodukt bei der Synthese der Äthylisopropylbernsteinsäuren kann der Triäthylester der Äthylisopropylcarboxybernsteinsäure isoliert werden.

9. Das Anhydrid der (h) Isopropylisobutylbernsteinsäure kann durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Destillation bei vermindertem Drucke erhalten werden.

10. Wird das Anhydrid der (h) Isopropylisobutylbernsteinsäure bei gewöhnlichem Drucke destilliert, so lagert es sich in das Anhydrid der isomeren (n) Isopropylisobutylbernsteinsäure um.

11. Durch Erhitzen der (n) Isopropylisobutylbernsteinsäure mit 18 proz. Salzsäure entsteht die isomere (h) Isopropylisobutylbernsteinsäure.

12. Die (h) und (n) Isopropylisobutylbernsteinsäuren, sowie die (h) und (n) Äthylisopropylbernsteinsäuren bilden gut kristallisierte Kalzium- und Baryumsalze.

13. Das Dioxytoluchinon kann rascher, als auf dem von Zincke eingeschlagenen Wege durch Verseifen von Bismethylamidotoluchinon erhalten werden, das seinerseits aus Toluchinon dargestellt wird.

14. Durch Reduktion des Dioxytoluchinons mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Zinkstaub erhält man das Tetraoxytoluoltetraacetat.

15, Die Anwendung von Äthylamin an Stelle von Methylamin bei der Darstellung von Dioxythymochinon bietet keinen Vorteil.

16. Durch Kondensation von Oxalester und Isovaleriansäureester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat kann man nicht zum Isopropyloxalessigester gelangen.

VITA.

Ich, Heinrich Glaser, von Binningen (Kanton Baselland), wurde geboren im Jahre 1883 in Liestal. Nach Absolvierung der Primar- und Bezirksschule Liestal bezog ich die Obere Realschule zu Basel, woselbst ich mir im Oktober 1902 das Maturitätszeugnis erwarb. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und bezog im gleichen Jahre die chem. Abteilung des eidgen. Polytechnikums, blieb zwei Semester und liess mich dann an der Universität Basel immatrikulieren, woselbst ich im Herbst 1908 promovierte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren:

In Zürich: Bamberger, Treadwell, Rudio, Grubenmann, Barbieri, Stiefel.

In Basel: R. Nietzki, Fr. Fichter, H. Rupe, H. Kreis, F. Hagenbach-Bischoff, A. Hagenbach, H. Veillon, C. Schmidt, H. Preiswerk.

Allen diesen verehrten Lehrern spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium I der Universität Basel ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Nietzki danke ich bestens für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, besonders aber bin ich Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter dankbar für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie die bewährten Ratschläge, die er mir bei deren Ausführung in ausgedehntester und liebenswürdigster Weise zu Teil werden liess.